

ボールSAWセンサを用いたガスクロマトグラフの開発

著者	赤尾 慎吾
号	53
学位授与番号	4155
URL	http://hdl.handle.net/10097/42569

氏名	あか お しんご 赤 尾 慎 吾
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成21年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 材料システム工学専攻
学位論文題目	ボール SAW センサを用いたガスクロマトグラフの開発
指導教員	東北大学教授 山中 一司
論文審査委員	主査 東北大学教授 山中 一司 東北大学教授 櫛引 淳一 東北大学教授 進藤 裕英

論文内容要旨

環境計測やセキュリティの分野では多種類の危険ガスを検出する必要があり、そのためには多数のセンサが必要だが、少数のセンサでこれを実現するのが望ましい。一方、固定相における保持時間の差を用いたガスの分離によるガスクロマトグラフは、単一の検出器で多種類のガスの検出に用いられている。しかし、これは大きく重いため、携帯性が悪く現場での適用が困難であり、容易に携帯出来る小型ガスクロマトグラフの開発が要望されている。本論文は、ボール SAW(surface acoustic wave)センサを用いた手のひらサイズのガスクロマトグラフの開発を目的として行った研究成果をまとめたものであり、全編 6 章よりなる。以下に各章の要旨をまとめる。

第1章 序論

多種類ガス小型センサの必要性、および小型なシステムを製作する技術である微小電気機械システム (micro electromechanical systems; MEMS) について述べたのち、少数のセンサで多種類ガスの検出を行うガスクロマトグラフの原理について述べた。携帯出来る小型ガスクロマトグラフに適したセンサとして提案しているボール SAW センサの原理および感度理論について述べ、さらに小型なガスクロマトグラフの過去の研究と現状より問題点を明らかにして、本研究の目的および構成について述べた。

第2章 ボール SAW ガスクロマトグラフの概念設計

手のひらサイズの多種類ガスセンサを実現するため、ボール SAW センサの高度化、小型化、ガスクロマトグラフの動作温度およびガスクロマトグラフの高速化などの検討を行い、ボール SAW ガスクロマトグラフの概念設計を行った。

ボール SAW センサの高度化では 3.3 mm ランガサイト素子を採用し、カラムの小型では、極限の小型化に対応できるようにシリコン MEMS 技術を採用する方針を述べた。ガスクロマトグラフの動作温度の検討では溶解理論を用い、低温でカラムを動作させると保持時間が大きくなり短いカラムが必要であることを示した。

図 1 に MEMS により作製する小型ガス分離カラム、ボール SAW センサ、およびセンシング回路を実装したボール SAW ガスクロマトグラフの概念図を示す。また、ガスクロマトグラフの高速化としてバックフラッシュ法の検討し、手のひらサイズのガスクロマトグラフにおける有用性を論じた。

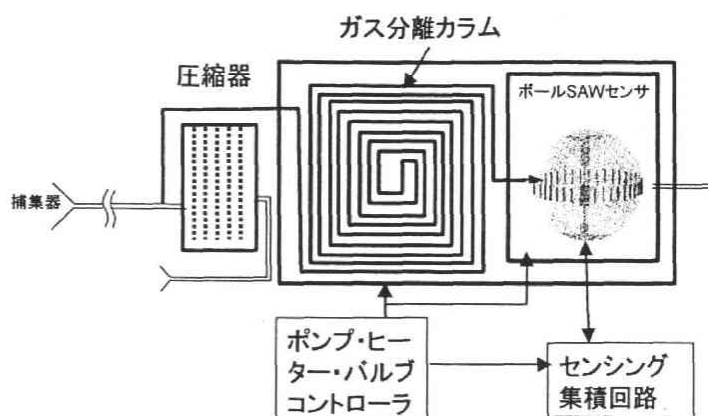


図 1 ボール SAW ガスクロマトグラフ概念図

第 3 章 ボール SAW センサの高度化

ボール SAW センサは SAW を球の表面に特定の条件で励振させることにより、自然な無回折平行ビームとして多重周回させる事で飛躍的に伝搬距離を向上させることにより、音速や減衰の変化を超高感度で計測することができる (図 2)。このボール SAW センサのさらなる高度化のため、着脱可能な直径 3.3 mm ランガサイト素子の設計および作製を行った。また、ボール SAW ガスクロマトグラムで使用するセンサ駆動用の検波回路として、デジタル直交検波を用いた回路を高度化し、一層の小型化にも成功した。さらに、ボール SAW ガスクロマト用フローセルの改良設計および試作を行い、従来のフローセルのデッドボリュームを $1/13(57 \mu\text{l})$ に低減した。

これに加えて、感応膜の成膜法として新たに軸外スピコート法を開発し、膜厚 40 nm 以下の有機感応膜の成膜に成功し、減衰定数の低下を達成した。この高度化したボール SAW 素子と検波回路を使用した遅延時間変化の相対ノイズは、100 周で 0.006 ppm であった。

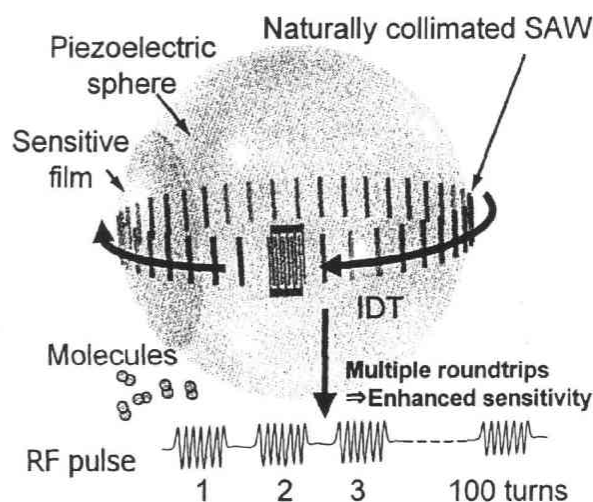


図 2 ボール SAW センサ

第4章 MEMS を用いたガス分離カラムの開発

ガスクロマトグラフの中で大きな体積を占める分離カラムをMEMS技術を用いて小型化し、高級炭化水素を分離可能なオープンチューブMEMSカラムと低級炭化水素を分離可能なパッキドMEMSカラムを作製した。

図3 a)にパッキドMEMSカラムの作製プロセスを示す。ガラス・シリコン・ガラスのサンドウィッチ構造にすることで、底面のガラスがエッチングストップ層なり流路溝の深さを均一にすることに成功した。また、陽極接合強度の検討を行い、固定相の高压充填におけるカラムの破壊防止のため、圧力ジャケット(図3 b))を用いて圧縮応力を負荷する方法を開発した。これにより初めてスチレンジビニルベンゼン

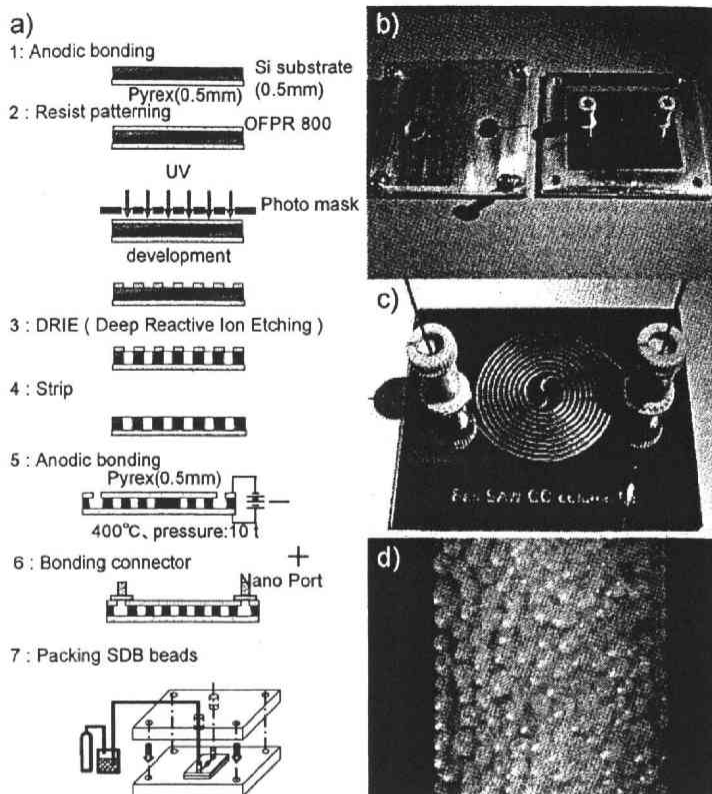


図3 パッキドMEMSカラムの作製プロセス a)、圧力ジャケット b) パッキドMEMSカラム c)、SDB 充填剤 d)

(Styrenedivinylbenzene;

SDB)ビーズ(図3 d))を高压充填したパッキドMEMSカラム(図3 c))の作製に成功した。また、作製したカラムにおいて40℃で低流量における性能を検討し、手のひらサイズの高圧ガスクロマトグラフに対する有用性を示した。

第5章 ボール SAW ガスクロマトグラフの評価

第3章で作製したボールSAWセンサと第4章で作製したMEMSカラムを組み合わせるバルブ制御系を

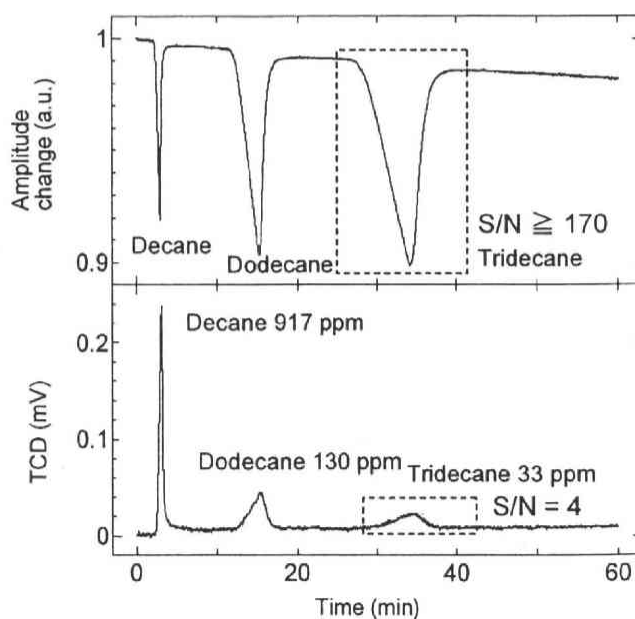


図4 振幅応答による高級炭化水素のクロマトグラム

開発し高級および低級炭化水素の分離測定を行い、分離カラムの保持時間と感応膜の効率の温度依存性の評価を行った。有機感応膜は低温で保持時間が増し、効率が向上することを実験と理論により示した。また、飽和炭化水素、DMMP、アルコール等多種類のガスに対する遅延時間と振幅変化による検出感度を評価し、卓上型ガスクロマトグラフの熱伝導検出器(thermal conductivity detector; TCD)に比べトリデカンにおいて 40 倍の信号対雑音 (S/N) 比を実現した (図 4)。

各試料のクロマトグラムからボール SAW センサの感度を評価した。遅延時間応答および振幅応答における感応膜の効率として、単位濃度あたり (1000 ppm) の応答量を求めた。また、センサのノイズレベルはクロマトグラムのベースラインの rms 値から算出した。図 5 に各試料の濃度に対するボール SAW センサの遅延時間応答 a) と振幅応答 b) の試料濃度依存性を示す。右軸のノイズレベルとセンサ効率の交点より検出限界である感度が求められる。軸外コーティングにより成膜した PIP 感応膜で DMMP を測定したところ、圧縮器を用いずサブ ppm の感度を実現した。このように感度理論を用いることで感応膜の効率とセンサ感度を議論することができ、多種類の感応膜、あるいは試料ガスに対して統一な評価が可能になることを論じた。

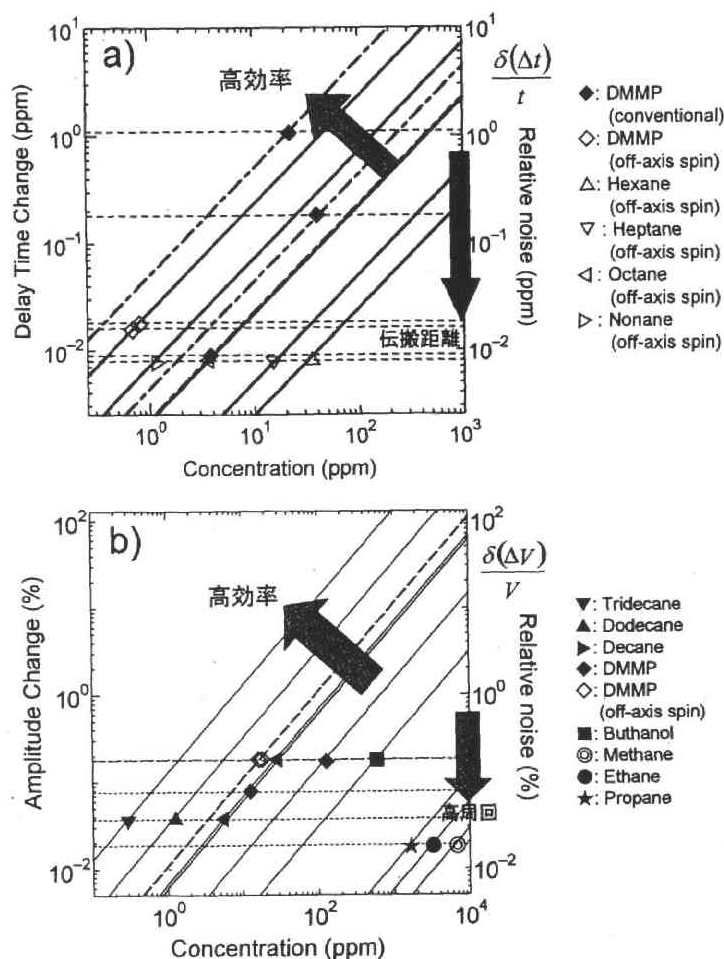


図 5 感度理論による、遅延時間応答の濃度依存性 a)、振幅応答の濃度依存性 b)

第 6 章 結論

第 2 章から第 5 章の内容を要約し、全体の総括を示した。

論文審査結果の要旨

環境計測やセキュリティの分野では多種類の危険ガスを検出する必要があり、そのためには多数のセンサが必要だが、少数のセンサでこれを実現するのが望ましい。一方、固定相における保持時間の差を用いたガスの分離によるガスクロマトグラフは、単一の検出器で多種類のガスの検出に用いられている。しかし、これは大きく重いため、携帯性が悪く現場での適用が困難であり、容易に携帯出来る小型ガスクロマトグラフの開発が要望されている。本論文は、ボール SAW(surface acoustic wave)センサを用いた手のひらサイズのガスクロマトグラフの開発を目的として行った研究成果をまとめたものであり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景、ガスクロマトグラフの原理、ボール SAW センサの原理、および従来の研究について述べている。

第 2 章では、手のひらサイズの多種類ガスセンサを実現するため、ボール SAW センサと微小電気機械システム (micro electromechanical systems; MEMS) によるガス分離カラムを用いたガスクロマトグラフの概念設計を示している。

第 3 章では、ボール SAW センサの高度化のための、3.3 mm ランガサイト素子の設計と作製、ボール SAW センサ駆動及び検波回路の作製、センサ用のフローセルの設計と作製、および薄く均一な感応膜の成膜のための軸外スピコート法の開発と評価について述べている。

第 4 章では、オープンチューブ MEMS カラムおよびパacked MEMS カラムの作製において、ガス分離を行う固定相の塗布および充填剤の充填の際にカラムの破壊を防止するジャケットを用いる方法を開発し、初めてパacked MEMS カラムの作製に成功し、従来型ガラムの MEMS カラムへの完全な置き換えを達成している。この成果は高く評価される。

第 5 章では、バルブ制御系を作製し、高級および低級炭化水素の分離測定を行い、分離カラムの保持時間と感応膜の効率の温度依存性について調べた結果、有機感応膜は低温で保持時間が増し、効率が向上することを実験と理論により明らかにしている。また、飽和炭化水素、DMMP、アルコール等多種類のガスに対する遅延時間と振幅変化による検出感度を評価し、卓上型ガスクロマトグラフの熱伝導検出器 (TCD) に比べトリデカンにおいて 40 倍の信号対雑音 (S/N) 比を実現し、トリデカンと DMMP の測定において、サブ ppm の検出感度を実現している。これらの成果は高く評価される。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、ボール SAW センサを用いた手のひらサイズのガスクロマトグラフの可能性を実証し、環境計測やセキュリティの分野で多種類の危険ガスを検出するセンサの小型化と高感度化に貢献するもので、材料システム工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。